

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-117069

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

B01D 65/02  
B01D 61/18  
B01D 63/02  
B01D 65/06  
B01D 71/16  
C02F 1/44

(21)Application number : 10-289198

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 12.10.1998

(72)Inventor : NAKATSUKA NOBUYUKI  
MATSUOKA SACHIKO

### (54) WATER PURIFICATION METHOD

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To sterilize and wash the membrane without generating harmful sterilized byproducts and insoluble compounds causing clogging of the membrane by incorporating an oxidizing germicide containing peracetic acid into back- washing water of a filter membrane module, when water is purified with a hollow fiber type ultra- or micro- filtering membrane module.

**SOLUTION:** In a method by which raw water is purified with the hollow fiber type ultra- or micro- filtering membrane module, the oxidizing germicide containing peracetic acid in the back- washing water is incorporated at the time of back- washing the filtering membrane module. At this time the purifying method using the filtering membrane module is an internal pressure type cross- flow filtering and also the membrane material of the filtering membrane module is cellulose acetate and also the oxidizing germicide is a mixture of peracetic acid, hydrogen peroxide and acetic acid. The concentration of the peracetic acid contained in the back- washing water is 5-500 mg/liter. Besides, the back- washing of the filtering membrane module is periodically performed for 0.5-2 minutes every 0.3-2 hours, and also after the back- washing of the filtering membrane module, a rest period for 0.5-10 minutes is provided.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The water purification approach characterized by making the oxidizing quality germicide which faces performing the back wash of said filtration membrane module in the approach of purifying raw water using a hollow filament mold extra or a membrane filter module, and contains a peracetic acid in back wash water contain.

[Claim 2] The water purification approach according to claim 1 characterized by the purification approach using said filtration membrane module being internal pressure type cross flow filtration.

[Claim 3] The water purification approach according to claim 1 or 2 characterized by the film quality of the material of said filtration membrane module being cellulose acetate.

[Claim 4] The water purification approach given in any 1 term of claims 1-3 characterized by said oxidizing quality germicide being the mixture of a peracetic acid, a hydrogen peroxide, and an acetic acid.

[Claim 5] The water purification approach given in any 1 term of claims 1-3 characterized by the concentration of the peracetic acid contained in back wash water being 5-500mg/l.

[Claim 6] The water purification approach according to claim 4 that concentration of the peracetic acid contained in back wash water is characterized by the concentration of 5-500mg [ l. ] /and a hydrogen peroxide being [ the concentration of 5-500mg / l. / /and an acetic acid ] 5-1000mg/l.

[Claim 7] The water purification approach given in any 1 term of claims 1-5 characterized by performing the back wash of a filtration membrane module periodically for 0.5 - 2 minutes every 0.3 - 2 hours.

[Claim 8] The water purification approach according to claim 7 characterized by preparing the idle period for 0.5 - 10 minutes after the back wash of a filtration membrane module.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[Field of the Invention]** In the water purification art which purifies the raw water represented by surface water and the underground water using a hollow filament mold extra or a membrane filter module, the back wash water in which the peracetic acid was included is used for this invention, and it relates to the water purification approach which makes possible high transparency flux and high film endurance by sterilizing and washing a filtration membrane module effectively.

**[Description of the Prior Art]** It is almost the case which depends the conventional water purification processing on the rapid filtration which obtains tap water in the process of condensation, precipitate, sand filtration, and chlorine sterilization for raw water, such as surface water, such as river water and lake water, and an underground water. By this approach, the difficulty of maintenances, such as about [ that big installation tooth spaces such as a coagulation sedimentation pond and a sand filtration pond, are needed ] and condensation actuation, aggravation of the quality of treated water, the increment in sludge-disposal cost, etc. have been a problem. Then, it is admitted that the water purification art using a filtration membrane module was proposed, it has resulted in utilization that these problems should be solved in recent years, and there is an advantage in space-saving-izing of a water purification facility, an easy maintenance, the treated water progression in quality, etc. As this filtration membrane module, although many extras of a hollow filament mold or membrane filter modules are used, in case filtered matter, such as a suspended solid in raw water, bacteria, and an organic substance, is filtered, by the water purification processing using these filtration membrane modules, that it is difficult to adhere to a filtration film surface top or the interior of the film, to stabilize these in a lifting and high filtration flux for a long period of time, and to maintain membranous blinding poses a problem. So, in these membrane filtration operations, the method of removing the membranous blinding matter and maintaining transparency flux highly is performed by performing the so-called back wash which is made to penetrate film permeated water and pure water towards a membranous raw water side, and is washed from a membranous transparency side. Under the present circumstances, in order to perform sterilization and washing of the filtration film efficiently, making the wash water used for a back wash contain oxidizing quality germicides, such as a sodium hypochlorite, is indicated by JP,6-238136,A. Moreover, a sodium hypochlorite is poured in by predetermined concentration in the case of the back wash of a cellulose acetate hollow fiber, and the method of preventing degradation of the film by microbial degradation is indicated by JP,8-24857,A.

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** However, when back wash water is made to contain the oxidizing quality germicide of halogen systems, such as a sodium hypochlorite, these decompose and combine the humus contained in raw water, carcinogenic disinfection by-products, such as trihalomethane, are generated, and that this mixes in washing wastewater or tap water poses a problem. Moreover, since the residual activity of a sodium hypochlorite as an oxidizing quality germicide is high, when back wash water is made to contain this, the iron ion and manganese ion which are contained in back wash water oxidize effectively, these ion may serve as an insoluble compound of colloid, and may adhere to the filtration film during a back wash period, and this may cause membranous blinding. Many iron ion and manganese ion are contained in raw water, and this poses a big problem especially, when using film permeated water as back wash water. for this reason -- the case where removal of the iron ion contained in back wash water or manganese ion is performed by the approach of processing beforehand with manganese sand -- manganese sand -- it is necessary to form a processing facility of a column etc., and sanitation facilities become complicated. Moreover, when using ozone and chlorine as an oxidizing quality germicide, degradation of the filtration film by these poses a problem. Development of the more effective water purification approach by the filtration membrane module is desired by using the stable oxidizing quality germicide which can

perform membranous sterilization and washing effectively, without generating the insoluble compound of iron or manganese which causes [ which adds a filtration membrane module to the wash water which carries out a back wash ] a disinfection by-product harmful as an oxidizing quality germicide, and film blinding from the above problems.

[Means for Solving the Problem] this invention persons resulted that this problem was solvable in a header and this invention by making the oxidizing quality germicide which contains a peracetic acid in the back wash water used for the back wash of a filtration membrane module contain, as a result of examining wholeheartedly the aforementioned technical problem in the water purification approach which used the hollow filament mold extra or the membrane filter module. That is, this invention is faced performing the back wash of said filtration membrane module in the approach of purifying raw water using a hollow filament mold extra or a membrane filter module, and the water purification approach characterized by making the oxidizing quality germicide which contains a peracetic acid in back wash water contain is offered. Moreover, the water purification approach characterized by the purification approach using said filtration membrane module being internal pressure type cross flow filtration, The water purification approach characterized by the film quality of the material of said filtration membrane module being cellulose acetate, The water purification approach characterized by said oxidizing quality germicide being the mixture of a peracetic acid, a hydrogen peroxide, and an acetic acid, The water purification approach characterized by the concentration of the peracetic acid contained in back wash water being 5-500mg/l., The concentration of 5-500mg [ l. ] /and a hydrogen peroxide 5-500mg/l. [ the concentration of the peracetic acid contained in back wash water ] The water purification approach characterized by the concentration of an acetic acid being 5-1000mg/l., The water purification approach characterized by preparing the idle period for 0.5 - 10 minutes is offered after the water purification approach characterized by performing the back wash of a filtration membrane module periodically for 0.5 - 2 minutes every 0.3 - 2 hours, and the back wash of a filtration membrane module.

[Embodiment of the Invention] In this invention, although a hollow filament mold extra or a membrane filter module is used, the film quality of the material, a cut off molecular weight, or especially a film aperture is not limited. As the film quality of the material, although there are a cellulose system, a polyacrylonitrile system, a polysulfone system, a polyolefine system, etc., the quality of the material of the cellulose system which is the quality of the material of the hydrophilic property said for membranous blinding to be unable to happen easily is desirable still more desirable, and cellulose acetate is desirable. A cut off molecular weight or a film aperture has desirable 30,000-500,000dalton of cuts off molecular weight and 0.01-0.5 micrometers of film apertures which transparency flux can maintain highly. Moreover, although the internal pressure type cross flow filtration which pours raw water inside a hollow fiber, and the external pressure type cross flow filtration passed outside are applicable as a filtration method, the high internal pressure type cross flow filtration of the back wash effectiveness is desirable. Moreover, although the water used as back wash water of this invention has film permeated water, tap water, ion exchange water, ultrapure water, etc., if film permeated water is used for it, it will be easy to furnish and will serve as low cost. In this invention, it faces performing the back wash of a filtration membrane module, and is characterized by making the oxidizing quality germicide which contains a peracetic acid in back wash water contain, and in this case, an oxidizing quality germicide may be only a peracetic acid, or may add acids, such as oxidizers, such as a hydrogen peroxide, and an acetic acid, to this. It is desirable to add a hydrogen peroxide only with a peracetic acid, since the prolonged preservation stability as a germicide is low. Moreover, when an acetic acid is added to the mixture of a peracetic acid and a hydrogen peroxide, it becomes a more stable oxidizing quality germicide and is still more desirable. Moreover, a sodium pyrophosphate, phosphoric acid, a citric acid, oxalic acid, etc. may be added to an above-mentioned peracetic acid and this mixture as a stabilizer. Since it becomes impossible to sterilize and wash the filtration film effectively when it may degrade the filtration film if the concentration of the peracetic acid which back wash water is made to contain is too high, or it may remain in tap water and is too low, its l. is good in 5-500mg /, and it is 10-100mg/l. preferably. Moreover, in the case of the mixture of a peracetic acid and a hydrogen peroxide, when a hydrogen peroxide exists ana mostly with a peracetic acid, its stability is good, and the concentration of a hydrogen peroxide has good l. in 5-500mg /, and is 10-100mg/l. preferably. Furthermore, when an oxidizing quality germicide is the mixture of a peracetic acid, a hydrogen peroxide, and an acetic acid, the concentration of an acetic acid has good l. in 5-1000mg /, and is 20-200mg/l. preferably. The back wash of the filtration membrane module in this invention may be performed according to a membranous blinding condition, even if it carries out periodically. When performing a periodical back wash, it is desirable for back wash spacing to perform the back wash for 0.7 - 1.5 minutes preferably for 0.5

- 2 minutes to 0.5 - 1.5 hours for 0.3 to 2 hours. Moreover, in this invention, the idle period for 1 - 5 minutes may be preferably prepared for 0.5 - 10 minutes after the back wash of a filtration membrane module. Since an oxidizing quality germicide can contact the filtration film comparatively long also when back wash water is made to contain an oxidizing quality germicide by low concentration by preparing an idle period after a back wash, effective sterilization and washing of a filtration membrane module can be performed.

[Example] Hereafter, although an example explains this invention in more detail, this invention is not limited to these.

(Example 1) The hollow filament mold filtration membrane module made from cellulose acetate (the cut off molecular weight of 150,000dalton, the hollow filament bore of 0.8mm, film surface product 0.5m<sup>2</sup>) was used as a filtration membrane module, and the river water of Hyogo Ibogawa was used as raw water.

Moreover, the peracetic acid, the hydrogen peroxide, and the mixed water solution (mixing ratio 1:1:2 and mixed liquor concentration 10wt%) of an acetic acid were used as an oxidizing quality germicide.

Membrane filtration operation was performed at average filtration pressure 50kPa, the film surface linear velocity of 0.2m/s of a module inlet port, and 90% of recovery. The back wash for 1 minute was carried out in back-washing pressure force 100kPa, and back wash spacing 45 minutes at this time. The back wash was performed carrying out Rhine impregnation so that it may become the peracetic-acid concentration of 20mg/l., the hydrogen-peroxide concentration of 20mg/l., and the acetic-acid concentration of 40mg/l. about the above-mentioned oxidizing quality germicide at this using the permeated water of the above-mentioned filtration membrane module as back wash water. Continuous running for about five months was performed by this service condition. The water penetration flux of the filtration film in front of operation termination was as high as 95l. [ /m<sup>2</sup> ] 2 and h at 20-degree-C conversion. Moreover, most generation of the brown affix considered that destruction of the filtration film according to microbial degradation in the filtration membrane module after operation is not observed, but is further based on the insoluble compound of iron or manganese at a membranous transparency side was not observed.

(Example 1 of a comparison) It operated by the same service condition using the same filtration film MOJURU as an example 1 except having poured in using a sodium hypochlorite as an oxidizing quality germicide which back wash water is made to contain, so that available chlorine concentration might become [ 1. ] in 5mg /. The water penetration flux of the filtration film about five months after a start up was 70l./m<sup>2</sup>andh in 20-degree-C conversion. Moreover, although destruction of the filtration film by microbial degradation was not observed by the filtration membrane module after operation, generation of the brown affix considered to be based on the insoluble compound of iron or manganese was observed at the membranous transparency side.

[Effect of the Invention] While being able to perform effectively sterilization and washing of the filtration film by the back wash and being able to maintain high film water penetration flux and film endurance when raw water, such as river water, is filtered using an extra or a membrane filter module if the water purification approach by this invention is performed, it twists that harmful disinfection by-products, such as trihalomethane, are mixed in film washing wastewater or film permeated water, it is safe and reliable water purification can be performed.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-117069

(P2000-117069A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 D 65/02	5 0 0	B 0 1 D 65/02	4 D 0 0 6
61/18		61/18	
63/02		63/02	
65/06		65/06	
71/16		71/16	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-289198	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22) 出願日	平成10年10月12日 (1998. 10. 12)	(72) 発明者	中塚 修志 兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセル 化学工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	松岡 佐知子 兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセル 化学工業株式会社総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水の浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 原水を中空糸型限外または精密ろ過膜モジュールを用いて浄化する方法において、高い膜透水流束と膜耐久性を長期間維持でき、かつ安全で信頼性の高い水の浄化方法を提供する。

【解決手段】 中空糸型限外または精密ろ過膜モジュールにより原水を浄化する方法において、ろ過膜モジュールの逆洗を行うに際し、逆洗水に過酢酸を含む酸化性殺菌剤を含有させる。酸化性殺菌剤が過酢酸、過酸化水素および酢酸の混合物であってもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原水を中空糸型限外または精密ろ過膜モジュールを用いて浄化する方法において、前記ろ過膜モジュールの逆洗を行うに際し、逆洗水に過酢酸を含む酸化性殺菌剤を含有させることを特徴とする水の浄化方法。

【請求項2】 前記ろ過膜モジュールを用いた浄化方法が内圧式クロスフローろ過であることを特徴とする請求項1記載の水の浄化方法。

【請求項3】 前記ろ過膜モジュールの膜材質が酢酸セルロースであることを特徴とする請求項1または2記載の水の浄化方法。

【請求項4】 前記酸化性殺菌剤が過酢酸、過酸化水素および酢酸の混合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の水の浄化方法。

【請求項5】 逆洗水に含まれる過酢酸の濃度が5～500mg/リットルであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の水の浄化方法。

【請求項6】 逆洗水に含まれる過酢酸の濃度が5～500mg/リットル、過酸化水素の濃度が5～500mg/リットル、酢酸の濃度が5～1000mg/リットルであることを特徴とする請求項4記載の水の浄化方法。

【請求項7】 ろ過膜モジュールの逆洗を0.3～2時間おきに0.5～2分間定期的に行うことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の水の浄化方法。

【請求項8】 ろ過膜モジュールの逆洗後、0.5～10分間の休止期間を設けることを特徴とする請求項7記載の水の浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、表流水や地下水に代表される原水を中空糸型限外または精密ろ過膜モジュールを用いて浄化する浄水処理方法において、過酢酸を含ませた逆洗水を用い、ろ過膜モジュールを効果的に殺菌および洗浄することによって高い透過流束および高い膜耐久性を可能にする水の浄化方法に関する。

【従来の技術】従来の浄水処理は、河川水および湖沼水などの表流水や地下水などの原水を凝集、沈殿、砂ろ過、塩素殺菌というプロセスで水道水を得る急速ろ過法によるものが殆どである。この方法では、凝集沈殿池や砂ろ過池などの大きな設置スペースが要るばかりか、凝集操作などの維持管理の困難さ、処理水質の悪化、污泥処理コストの増加などが問題になっている。そこで近年、これらの問題を解決すべく、ろ過膜モジュールを用いた浄水処理方法が提案され、実用化に至っており、浄水施設の省スペース化、容易な維持管理、処理水質の向上などに利点があることが認められている。このろ過膜モジュールとして、中空糸型の限外または精密ろ過膜モジュールが多く用いられているが、これらのろ過膜モジュールを用いた浄水処理では、原水中の懸濁物質、細

菌、有機物質などの被ろ過物質をろ過する際に、これらがろ過膜面上や膜内部に付着して膜の目詰まりを起し、高いろ過流束を長期間安定して維持することが困難であることが問題となる。そこで、これらの膜ろ過運転では、膜の透過側から膜の原水側に向けて膜透過水や純水を透過させて洗浄する、いわゆる逆洗を行うことによって膜の目詰まり物質を除去して透過流束を高く維持する方法が行われる。この際、ろ過膜の殺菌および洗浄を効率的に行うために、逆洗に用いる洗浄水に次亜塩素酸ナトリウム等の酸化性殺菌剤を含有させることが特開平6-238136号公報に開示されている。また、特開平8-24857号公報には、酢酸セルロース中空糸膜の逆洗の際に次亜塩素酸ナトリウムを所定の濃度で注入し、微生物分解による膜の劣化を防止する方法が開示されている。

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、次亜塩素酸ナトリウム等のようなハロゲン系の酸化性殺菌剤を逆洗水に含有させた場合、これらが原水に含まれるフミン質などを分解・化合して、トリハロメタンなどの発癌性の消毒副生成物を生成し、これが洗浄排水や水道水に混入することが問題となる。また、次亜塩素酸ナトリウムは酸化性殺菌剤としての残留活性が高いため、これを逆洗水に含有させた場合、逆洗水に含まれる鉄イオンやマンガンイオンが有効に酸化され、これらのイオンがコロイド状の不溶性の化合物となって逆洗期間中にろ過膜に付着し、これが膜の目詰まりの原因になる場合がある。これは原水に鉄イオンやマンガンイオンが多く含まれており、膜透過水を逆洗水として用いる場合は特に大きな問題となる。このため、逆洗水に含まれる鉄イオンやマンガンイオンの除去を、例えばマンガン砂で予め処理する方法により行う場合には、マンガン砂塔などの処理設備を設ける必要があり、浄化設備が複雑となる。また、酸化性殺菌剤としてオゾンや塩素を用いる場合は、これらによるろ過膜の劣化が問題となる。以上のような問題から、ろ過膜モジュールを逆洗する洗浄水に添加する酸化性殺菌剤として、有害な消毒副生成物や膜目詰まりの原因となる鉄やマンガンの不溶性化合物を生成することなく、かつ効果的に膜の殺菌・洗浄が行える安定な酸化性殺菌剤を使用することにより、ろ過膜モジュールによる、より効果的な水の浄化方法の開発が望まれている。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、中空糸型限外または精密ろ過膜モジュールを用いた水の浄化方法における前記の課題について鋭意検討した結果、ろ過膜モジュールの逆洗に使用する逆洗水に過酢酸を含む酸化性殺菌剤を含有させることによってかかる問題を解決できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、原水を中空糸型限外または精密ろ過膜モジュールを用いて浄化する方法において、前記ろ過膜モジュールの逆洗を行うに際し、逆洗水に過酢酸を含む酸化性殺菌剤

を含有させることを特徴とする水の浄化方法を提供するものである。また、前記ろ過膜モジュールを用いた浄化方法が内圧式クロスフローろ過であることを特徴とする水の浄化方法、前記ろ過膜モジュールの膜材質が酢酸セルロースであることを特徴とする水の浄化方法、前記酸化性殺菌剤が過酢酸、過酸化水素および酢酸の混合物であることを特徴とする水の浄化方法、逆洗水に含まれる過酢酸の濃度が5～500mg/リットルであることを特徴とする水の浄化方法、逆洗水に含まれる過酢酸の濃度が5～500mg/リットル、過酸化水素の濃度が5

～500mg/リットル、酢酸の濃度が5～1000mg/リットルであることを特徴とする水の浄化方法、ろ過膜モジュールの逆洗を0.3～2時間おきに0.5～2分間定期的に行うことを特徴とする水の浄化方法、およびろ過膜モジュールの逆洗後、0.5～10分間の休止期間を設けることを特徴とする水の浄化方法を提供するものである。

【発明の実施の形態】本発明においては、中空糸型限外または精密ろ過膜モジュールが用いられるが、膜材質、分画分子量あるいは膜孔径等は特に限定されるものではない。膜材質としては、セルロース系、ポリアクリロニトリル系、ポリスルホン系、ポリオレフィン系等があるが、膜の目詰まりが起りにくいと言われる親水性の材質であるセルロース系の材質が好ましく、さらに好ましくは酢酸セルロースが好ましい。分画分子量あるいは膜孔径は、透過流速が高く維持できる分画分子量3万～50万ダルトン、膜孔径0.01～0.5μmが好ましい。また、ろ過方式としては原水を中空糸膜の内側に流す内圧式クロスフローろ過と外側に流す外圧式クロスフローろ過が適用できるが、逆洗効果の高い内圧式クロスフローろ過が好ましい。また、本発明の逆洗水として用いる水は、膜透過水、水道水、イオン交換水および超純水などがあるが、膜透過水を用いると設備が簡単であり、低コストとなる。本発明では、ろ過膜モジュールの逆洗を行うに際し、逆洗水に過酢酸を含む酸化性殺菌剤を含有させることを特徴としており、この際、酸化性殺菌剤は過酢酸のみであっても、これに過酸化水素などの酸化剤や酢酸などの酸を加えても良い。過酢酸のみでは殺菌剤としての長期間の保存安定性が低いため、過酸化水素を加えることが好ましい。また、過酢酸と過酸化水素の混合物に酢酸を加えるとより安定な酸化性殺菌剤となり、さらに好ましい。また、上記の過酢酸やこの混合物に安定剤としてピロリン酸ナトリウム、燐酸、クエン酸、シュウ酸などを加えてもよい。逆洗水に含有させる過酢酸の濃度は、高すぎるとろ過膜を劣化させたり、水道水に残存する可能性があり、また低すぎるとろ過膜を有効に殺菌・洗浄できなくなるため、5～500mg/リットルがよく、好ましくは10～100mg/リットルである。また、過酢酸と過酸化水素の混合物の場合、過酸化水素は過酢酸とほぼ等量に存在すると安定性が良く、過

酸化水素の濃度は5～500mg/リットルがよく、好ましくは10～100mg/リットルである。さらに、酸化性殺菌剤が過酢酸、過酸化水素および酢酸の混合物の場合、酢酸の濃度は5～1000mg/リットルがよく、好ましくは20～200mg/リットルである。本発明におけるろ過膜モジュールの逆洗は、定期的に行っても、膜の目詰まり状態に応じて行ってもよい。定期的な逆洗を行う場合、逆洗間隔が0.3～2時間、好ましくは0.5～1.5時間に対して、0.5～2分間、好ましくは0.7～1.5分間の逆洗を行うことが望ましい。また、本発明では、ろ過膜モジュールの逆洗後に、0.5～10分間、好ましくは1～5分間の休止期間を設けてもよい。逆洗後に休止期間を設けることによって、逆洗水に酸化性殺菌剤を低濃度で含有させた場合にも、酸化性殺菌剤がろ過膜に比較的長く接触できるため、ろ過膜モジュールの効果的な殺菌・洗浄が行える。

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例1）ろ過膜モジュールとして酢酸セルロース製の中空糸型ろ過膜モジュール（分画分子量15万ダルトン、中空糸内径0.8mm、膜面積0.5m<sup>2</sup>）を使用し、原水として兵庫県揖保川の河川水を用いた。また、酸化性殺菌剤として過酢酸、過酸化水素および酢酸の混合水溶液（混合比1：1：2、混合液濃度10wt%）を用いた。膜ろ過運転は、平均ろ過圧50kPa、モジュール入口の膜面線速0.2m/s、回収率90%で行った。この時、逆洗圧力100kPa、逆洗間隔45分に1分間の逆洗を実施した。逆洗水として上記ろ過膜モジュールの透過水を用い、これに上記の酸化性殺菌剤を過酢酸濃度20mg/リットル、過酸化水素濃度20mg/リットル、酢酸濃度40mg/リットルになるようにライン注入しながら逆洗を行った。この運転条件で約5ヶ月の連続運転を行った。運転終了直前のろ過膜の透水流量は20℃換算で95リットル/m<sup>2</sup>・hと高かった。また、運転後のろ過膜モジュールには微生物分解によるろ過膜の破壊は観察されず、さらに膜の透過側には鉄やマンガンの不溶性化合物によると思われる褐色の付着物の生成はほとんど観察されなかった。

（比較例1）逆洗水に含有させる酸化性殺菌剤として次亜塩素酸ナトリウムを用い、有効塩素濃度が5mg/リットルになるように注入した以外は、実施例1と同様のろ過膜モジュールを用いて同様の運転条件で運転した。運転開始から約5ヶ月後のろ過膜の透水流量は20℃換算で70リットル/m<sup>2</sup>・hであった。また、運転後のろ過膜モジュールには微生物分解によるろ過膜の破壊は観察されなかったが、膜の透過側には鉄やマンガンの不溶性化合物によると思われる褐色の付着物の生成が観察された。

【発明の効果】本発明による水の浄化方法を行えば、限外または精密ろ過膜モジュールを用いて河川水などの原



水をろ過した場合、逆洗によるろ過膜の殺菌・洗浄を効果的に行うことができ、高い膜透過水流束と膜耐久性を維持できると共に、膜洗浄排水や膜透過水にトリハロメタ\*

＊ンなどの有害な消毒副生成物が混入されることのない安全で信頼性の高い水浄化が行える。

【手続補正書】

【提出日】平成10年10月12日(1998.10.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表流水や地下水に代表される原水を中空糸型限外または精密ろ過膜モジュールを用いて浄化する浄水処理方法において、過酢酸を含ませた逆洗水を用い、ろ過膜モジュールを効果的に殺菌および洗浄することによって高い透過流束および高い膜耐久性を可能にする水の浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の浄水処理は、河川水および湖沼水などの表流水や地下水などの原水を凝集、沈殿、砂ろ過、塩素殺菌というプロセスで水道水を得る急速ろ過法によるものが殆どである。この方法では、凝集沈殿池や砂ろ過池などの大きな設置スペースが要るばかりか、凝集操作などの維持管理の困難さ、処理水質の悪化、污泥処理コストの増加などが問題になっている。そこで近年、これらの問題を解決すべく、ろ過膜モジュールを用いた浄水処理方法が提案され、実用化に至っており、浄水施設の省スペース化、容易な維持管理、処理水質の向上などに利点があることが認められている。このろ過膜モジュールとして、中空糸型の限外または精密ろ過膜モジュールが多く用いられているが、これらのろ過膜モジュールを用いた浄水処理では、原水中の懸濁物質、細菌、有機物質などの被ろ過物質をろ過する際に、これらがろ過膜面上や膜内部に付着して膜の目詰まりを起こし、高いろ過流束を長期間安定して維持することが困難であることが問題となる。

【0003】そこで、これらの膜ろ過運転では、膜の透過側から膜の原水側に向けて膜透過水や純水を透過させて洗浄する、いわゆる逆洗を行うことによって膜の目詰まり物質を除去して透過流束を高く維持する方法が行われる。この際、ろ過膜の殺菌および洗浄を効果的に行うために、逆洗に用いる洗浄水に次亜塩素酸ナトリウム等の酸化性殺菌剤を含有させることが特開平6-238136号公報に開示されている。また、特開平8-24857号公報には、酢酸セルロース中空糸膜の逆洗の際に次亜塩素酸ナトリウムを所定の濃度で注入し、微生物分

解による膜の劣化を防止する方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、次亜塩素酸ナトリウム等のようなハロゲン系の酸化性殺菌剤を逆洗水に含有させた場合、これらが原水に含まれるフミン質などを分解・化合して、トリハロメタンなどの発癌性の消毒副生成物を生成し、これが洗浄排水や水道水に混入することが問題となる。

【0005】また、次亜塩素酸ナトリウムは酸化性殺菌剤としての残留活性が高いため、これを逆洗水に含有させた場合、逆洗水に含まれる鉄イオンやマンガンイオンが有効に酸化され、これらのイオンがコロイド状の不溶性の化合物となって逆洗期間中にろ過膜に付着し、これが膜の目詰まりの原因になる場合がある。これは原水に鉄イオンやマンガンイオンが多く含まれており、膜透過水を逆洗水として用いる場合は特に大きな問題となる。

【0006】このため、逆洗水に含まれる鉄イオンやマンガンイオンの除去を、例えばマンガン砂で予め処理する方法により行う場合には、マンガン砂塔などの処理設備を設ける必要があり、浄化設備が複雑となる。また、酸化性殺菌剤としてオゾンや塩素を用いる場合は、これらによるろ過膜の劣化が問題となる。

【0007】以上のような問題から、ろ過膜モジュールを逆洗する洗浄水に添加する酸化性殺菌剤として、有害な消毒副生成物や膜目詰まりの原因となる鉄やマンガンの不溶性化合物を生成することなく、かつ効果的に膜の殺菌・洗浄が行える安定な酸化性殺菌剤を使用することにより、ろ過膜モジュールによる、より効果的な水の浄化方法の開発が望まれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、中空糸型限外または精密ろ過膜モジュールを用いた水の浄化方法における前記の課題について鋭意検討した結果、ろ過膜モジュールの逆洗に使用する逆洗水に過酢酸を含む酸化性殺菌剤を含有させることによってかかる問題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0009】すなわち、本発明は、原水を中空糸型限外または精密ろ過膜モジュールを用いて浄化する方法において、前記ろ過膜モジュールの逆洗を行うに際し、逆洗水に過酢酸を含む酸化性殺菌剤を含有させることを特徴とする水の浄化方法を提供するものである。また、前記ろ過膜モジュールを用いた浄化方法が内圧式クロスフローろ過であることを特徴とする水の浄化方法、前記ろ過膜モジュールの膜材質が酢酸セルロースであることを特

徴とする水の浄化方法、前記酸化性殺菌剤が過酢酸、過酸化水素および酢酸の混合物であることを特徴とする水の浄化方法、逆洗水に含まれる過酢酸の濃度が5～500mg/リットルであることを特徴とする水の浄化方法、逆洗水に含まれる過酢酸の濃度が5～500mg/リットル、過酸化水素の濃度が5～500mg/リットル、酢酸の濃度が5～1000mg/リットルであることを特徴とする水の浄化方法、ろ過膜モジュールの逆洗を0.3～2時間おきに0.5～2分間定期的に行うことを特徴とする水の浄化方法、およびろ過膜モジュールの逆洗後、0.5～10分間の休止期間を設けることを特徴とする水の浄化方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明においては、中空糸型限外または精密ろ過膜モジュールが用いられるが、膜材質、分画分子量あるいは膜孔径等は特に限定されるものではない。

【0011】膜材質としては、セルロース系、ポリアクリロニトリル系、ポリスルホン系、ポリオレフィン系等があるが、膜の目詰まりが起りにくいと言われる親水性の材質であるセルロース系の材質が好ましく、さらに好ましくは酢酸セルロースが好ましい。分画分子量あるいは膜孔径は、透過流束が高く維持できる分画分子量3万～50万ダルトン、膜孔径0.01～0.5μmが好ましい。

【0012】また、ろ過方式としては原水を中空糸膜の内側に流す内圧式クロスフローろ過と外側に流す外圧式クロスフローろ過が適用できるが、逆洗効果の高い内圧式クロスフローろ過が好ましい。

【0013】また、本発明の逆洗水として用いる水は、膜透過水、水道水、イオン交換水および超純水などがあるが、膜透過水を用いると設備が簡単であり、低コストとなる。

【0014】本発明では、ろ過膜モジュールの逆洗を行うに際し、逆洗水に過酢酸を含む酸化性殺菌剤を含有させることを特徴としており、この際、酸化性殺菌剤は過酢酸のみであっても、これに過酸化水素などの酸化剤や酢酸などの酸を加えても良い。過酢酸のみでは殺菌剤としての長期間の保存安定性が低いため、過酸化水素を加えることが好ましい。また、過酢酸と過酸化水素の混合物に酢酸を加えるとより安定な酸化性殺菌剤となり、さらに好ましい。

【0015】また、上記の過酢酸やこの混合物に安定剤としてピロリン酸ナトリウム、燐酸、クエン酸、シュウ酸などを加えてもよい。

【0016】逆洗水に含有させる過酢酸の濃度は、高すぎるとろ過膜を劣化させたり、水道水に残存する可能性があり、また低すぎるとろ過膜を有効に殺菌・洗浄できなくなるため、5～500mg/リットルがよく、好ましくは10～100mg/リットルである。また、過酢

酸と過酸化水素の混合物の場合、過酸化水素は過酢酸とほぼ等量に存在すると安定性が良く、過酸化水素の濃度は5～500mg/リットルがよく、好ましくは10～100mg/リットルである。さらに、酸化性殺菌剤が過酢酸、過酸化水素および酢酸の混合物の場合、酢酸の濃度は5～1000mg/リットルがよく、好ましくは20～200mg/リットルである。

【0017】本発明におけるろ過膜モジュールの逆洗は、定期的に行っても、膜の目詰まり状態に応じて行ってもよい。定期的な逆洗を行う場合、逆洗間隔が0.3～2時間、好ましくは0.5～1.5時間に対して、0.5～2分間、好ましくは0.7～1.5分間の逆洗を行うことが望ましい。

【0018】また、本発明では、ろ過膜モジュールの逆洗後に、0.5～10分間、好ましくは1～5分間の休止期間を設けてもよい。逆洗後に休止期間を設けることによって、逆洗水に酸化性殺菌剤を低濃度で含有させた場合にも、酸化性殺菌剤がろ過膜に比較的長く接触できるため、ろ過膜モジュールの効果的な殺菌・洗浄が行える。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】（実施例1）ろ過膜モジュールとして酢酸セルロース製の中空糸型ろ過膜モジュール（分画分子量15万ダルトン、中空糸内径0.8mm、膜面積0.5m<sup>2</sup>）を使用し、原水として兵庫県揖保川の河川水を用いた。また、酸化性殺菌剤として過酢酸、過酸化水素および酢酸の混合水溶液（混合比1:1:2、混合液濃度10wt%）を用いた。

【0021】膜ろ過運転は、平均ろ過圧50kPa、モジュール入口の膜面線速0.2m/s、回収率90%で行った。この時、逆洗圧力100kPa、逆洗間隔45分に1分間の逆洗を実施した。逆洗水として上記ろ過膜モジュールの透過水を用い、これに上記の酸化性殺菌剤を過酢酸濃度20mg/リットル、過酸化水素濃度20mg/リットル、酢酸濃度40mg/リットルになるようにライン注入しながら逆洗を行った。

【0022】この運転条件で約5ヶ月の連続運転を行った。運転終了直前のろ過膜の透水流量は20℃換算で95リットル/m<sup>2</sup>・hと高かった。また、運転後のろ過膜モジュールには微生物分解によるろ過膜の破壊は観察されず、さらに膜の透過側には鉄やマンガンの不溶性化合物によると思われる褐色の付着物の生成はほとんど観察されなかった。

【0023】（比較例1）逆洗水に含有させる酸化性殺菌剤として次亜塩素酸ナトリウムを用い、有効塩素濃度が5mg/リットルになるように注入した以外は、実施例1と同様のろ過膜モジュールを用いて同様の運転条件で運転した。運転開始から約5ヶ月後のろ過膜の透水流量

徴とする水の浄化方法、前記酸化性殺菌剤が過酢酸、過酸化水素および酢酸の混合物であることを特徴とする水の浄化方法、逆洗水に含まれる過酢酸の濃度が5～500mg/リットルであることを特徴とする水の浄化方法、逆洗水に含まれる過酢酸の濃度が5～500mg/リットル、過酸化水素の濃度が5～500mg/リットル、酢酸の濃度が5～1000mg/リットルであることを特徴とする水の浄化方法、ろ過膜モジュールの逆洗を0.3～2時間おきに0.5～2分間定期的に行うことを特徴とする水の浄化方法、およびろ過膜モジュールの逆洗後、0.5～10分間の休止期間を設けることを特徴とする水の浄化方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明においては、中空糸型限外または精密ろ過膜モジュールが用いられるが、膜材質、分画分子量あるいは膜孔径等は特に限定されるものではない。

【0011】膜材質としては、セルロース系、ポリアクリロニトリル系、ポリスルホン系、ポリオレフィン系等があるが、膜の目詰まりが起りにくいと言われる親水性の材質であるセルロース系の材質が好ましく、さらに好ましくは酢酸セルロースが好ましい。分画分子量あるいは膜孔径は、透過流束が高く維持できる分画分子量3万～50万ダルトン、膜孔径0.01～0.5μmが好ましい。

【0012】また、ろ過方式としては原水を中空糸膜の内側に流す内圧式クロスフロー過と外側に流す外圧式クロスフローろ過が適用できるが、逆洗効果の高い内圧式クロスフローろ過が好ましい。

【0013】また、本発明の逆洗水として用いる水は、膜透過水、水道水、イオン交換水および超純水などがあるが、膜透過水を用いると設備が簡単であり、低コストとなる。

【0014】本発明では、ろ過膜モジュールの逆洗を行うに際し、逆洗水に過酢酸を含む酸化性殺菌剤を含有させることを特徴としており、この際、酸化性殺菌剤は過酢酸のみであっても、これに過酸化水素などの酸化剤や酢酸などの酸を加えても良い。過酢酸のみでは殺菌剤としての長期間の保存安定性が低いため、過酸化水素を加えることが好ましい。また、過酢酸と過酸化水素の混合物に酢酸を加えるとより安定な酸化性殺菌剤となり、さらに好ましい。

【0015】また、上記の過酢酸やこの混合物に安定剤としてピロリン酸ナトリウム、燐酸、クエン酸、シュウ酸などを加えてもよい。

【0016】逆洗水に含有させる過酢酸の濃度は、高すぎるとろ過膜を劣化させたり、水道水に残存する可能性があり、また低すぎるとろ過膜を有効に殺菌・洗浄できなくなるため、5～500mg/リットルがよく、好ましくは10～100mg/リットルである。また、過酢

酸と過酸化水素の混合物の場合、過酸化水素は過酢酸とほぼ等量に存在すると安定性が良く、過酸化水素の濃度は5～500mg/リットルがよく、好ましくは10～100mg/リットルである。さらに、酸化性殺菌剤が過酢酸、過酸化水素および酢酸の混合物の場合、酢酸の濃度は5～1000mg/リットルがよく、好ましくは20～200mg/リットルである。

【0017】本発明におけるろ過膜モジュールの逆洗は、定期的に行っても、膜の目詰まり状態に応じて行ってもよい。定期的な逆洗を行う場合、逆洗間隔が0.3～2時間、好ましくは0.5～1.5時間に対して、0.5～2分間、好ましくは0.7～1.5分間の逆洗を行うことが望ましい。

【0018】また、本発明では、ろ過膜モジュールの逆洗後に、0.5～10分間、好ましくは1～5分間の休止期間を設けてもよい。逆洗後に休止期間を設けることによって、逆洗水に酸化性殺菌剤を低濃度で含有させた場合にも、酸化性殺菌剤がろ過膜に比較的長く接触できるため、ろ過膜モジュールの効果的な殺菌・洗浄が行える。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】（実施例1）ろ過膜モジュールとして酢酸セルロース製の中空糸型ろ過膜モジュール（分画分子量15万ダルトン、中空糸内径0.8mm、膜面積0.5m<sup>2</sup>）を使用し、原水として兵庫県揖保川の河川水を用いた。また、酸化性殺菌剤として過酢酸、過酸化水素および酢酸の混合水溶液（混合比1：1：2、混合液濃度10wt%）を用いた。

【0021】膜ろ過運転は、平均ろ過圧50kPa、モジュール入口の膜面線速0.2m/s、回収率90%で行った。この時、逆洗圧力100kPa、逆洗間隔45分に1分間の逆洗を実施した。逆洗水として上記ろ過膜モジュールの透過水を用い、これに上記の酸化性殺菌剤を過酢酸濃度20mg/リットル、過酸化水素濃度20mg/リットル、酢酸濃度40mg/リットルになるようにライン注入しながら逆洗を行った。

【0022】この運転条件で約5ヶ月の連続運転を行った。運転終了直前のろ過膜の透水流量は20℃換算で95リットル/m<sup>2</sup>・hと高かった。また、運転後のろ過膜モジュールには微生物分解によるろ過膜の破壊は観察されず、さらに膜の透過側には鉄やマンガンの不溶性化合物によると思われる褐色の付着物の生成はほとんど観察されなかった。

【0023】（比較例1）逆洗水に含有させる酸化性殺菌剤として次亜塩素酸ナトリウムを用い、有効塩素濃度が5mg/リットルになるように注入した以外は、実施例1と同様のろ過膜モジュールを用いて同様の運転条件で運転した。運転開始から約5ヶ月後のろ過膜の透水流量

は20℃換算で70リットル／m<sup>2</sup>・hであった。また、運転後のろ過膜モジュールには微生物分解によるろ過膜の破壊は観察されなかったが、膜の透過側には鉄やマンガンの不溶性化合物によると思われる褐色の付着物の生成が観察された。

【0024】

【発明の効果】本発明による水の浄化方法を行えば、限\*

\*外または精密ろ過膜モジュールを用いて河川水などの原水をろ過した場合、逆洗によるろ過膜の殺菌・洗浄を効果的に行うことができ、高い膜透水流束と膜耐久性を維持できると共に、膜洗浄排水や膜透過水にトリハロメタンなどの有害な消毒副生成物が混入されることのない安全で信頼性の高い水浄化が行える。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 2 F 1/44

C 0 2 F 1/44

H

Fターム(参考) 4D006 GA06 GA07 HA01 HA18 KA63

KC03 KC13 KC21 KD14 KD22

KE05Q KE11R KE28R MA01

MA22 MA33 MB05 MB09 MC11

MC18X MC22 MC39 MC62

PA01 PB04 PB05